

**Family list**

5 family members for:

**JP2003109770**

Derived from 5 applications.

- 1 Sputtering cathode with heavy alkaline metal halide in organic light-emitting device structure**  
Publication info: **CN1409413 A** - 2003-04-09
- 2 Sputtered cathode having a heavy alkaline metal halide in an organic light-emitting device structure**  
Publication info: **EP1296386 A2** - 2003-03-26
- 3 ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODE DEVICE AND ITS MANUFACTURING METHOD**  
Publication info: **JP2003109770 A** - 2003-04-11
- 4 Sputtered cathode having a heavy alkaline metal halide in an organic light-emitting device structure**  
Publication info: **TW554640 B** - 2003-09-21
- 5 Sputtered cathode having a heavy alkaline metal halide in an organic light-emitting device structure**  
Publication info: **US2003129447 A1** - 2003-07-10

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat  
(c) 2004 EPO. All rts. reserv.

18703137

Basic Patent (No,Kind,Date): EP 1296386 A2 20030326 <No. of Patents: 005>

**Sputtered cathode having a heavy alkaline metal halide in an organic  
light-emitting device structure Cathode deposee par pulverisation  
ayant un halogenure de metal alcalin lourd dans une structure d'un  
dispositif organique emetteur de lumiere Gesputterde Kathode mit  
schwer Alkalimetall-Halogenid im organischen Licht-emittierenden  
Vorrichtung** (English; French; German)

Patent Assignee: EASTMAN KODAK CO (US)

Author (Inventor): MADATHIL JOSEPH KURU (US); RAYCHAUDHURI PRANAB  
KUMAR

(US); TANG CHING WAN (US)

Designated States : (National) AT; BE; BG; CH; CY; CZ; DE; DK; EE; ES; FI  
; FR; GB; GR; IE; IT; LI; LU; MC; NL; PT; SE; SK; TR

IPC: \*H01L-051/20;

Language of Document: English

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
CN 1409413	A	20030409	CN 2002142860	A	20020919
EP 1296386	A2	20030326	EP 2002078698	A	20020909 (BASIC)
JP 2003109770	A2	20030411	JP 2002271336	A	20020918
US 20030129447	AA	20030710	US 956411	A	20010919
TW 554640	B	20030921	TW 91117887	A	20020808

Priority Data (No,Kind,Date):

US 956411 A 20010919

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

07615923    \*\*Image available\*\*

**ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODE DEVICE AND ITS MANUFACTURING METHOD**

**PUB. NO.:**        2003-109770 [JP 2003109770 A]

**PUBLISHED:**     April 11, 2003 (20030411)

**INVENTOR(s):**   MADATHIL JOSEPH KURU  
                     RAYCHAUDHURI PRANAB KUMAR  
                     TANG CHING WAN

**APPLICANT(s):** EASTMAN KODAK CO

**APPL. NO.:**     2002-271336 [JP 2002271336]

**FILED:**         September 18, 2002 (20020918)

**PRIORITY:**      01 956411 [US 2001956411], US (United States of America),  
                     September 19, 2001 (20010919)

**INTL CLASS:**    H05B-033/22; H05B-033/10; H05B-033/14

**ABSTRACT**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a cathode structural body of an OLED device with comparatively uniform response in visible wavelength band and giving electron injection property.

**SOLUTION:** The organic light-emitting diode (OLED) device is structured by including (a) a board, (b) an anode layer made of a conductive material fitted on the board, (c) a light emitting layer including an electric field light emitting material fitted on the anode layer, (d) a buffer layer including heavy alkali metal halide fitted on the light emitting layer, and (e) a sputter layer of metal or an alloy fitted on the buffer layer selected so as to fulfill electron injection function together with the buffer layer.

**COPYRIGHT:** (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-109770

(P 2 0 0 3 - 1 0 9 7 7 0 A)

(43) 公開日 平成15年4月11日 (2003. 4. 11)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
H05B 33/22		H05B 33/22	A 3K007
33/10		33/10	
33/14		33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全15頁)

(21) 出願番号 特願2002-271336 (P 2002-271336)  
(22) 出願日 平成14年9月18日 (2002. 9. 18)  
(31) 優先権主張番号 09/956411  
(32) 優先日 平成13年9月19日 (2001. 9. 19)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590000846  
イーストマン コダック カンパニー  
アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ  
チェスター, ステイト ストリート343  
(72) 発明者 ジョセフ クル マダティル  
アメリカ合衆国, ニューヨーク 14621,  
ロチェスター, レスターシャー ロード  
164  
(74) 代理人 100077517  
弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

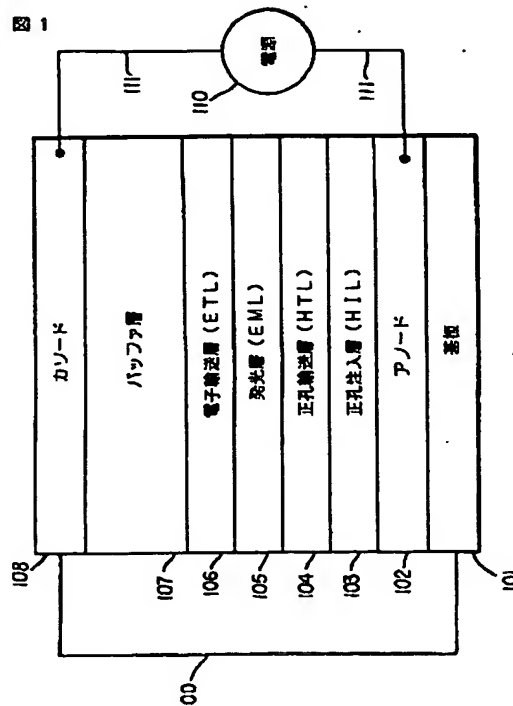
(54) 【発明の名称】 有機発光ダイオードデバイス及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 可視波長域での応答性が比較的均一であり、かつ、電子注入性を与える、OLEDデバイスにおけるカソード構造体を提供すること。

【解決手段】 (a) 基板、(b) 該基板の上に設けられた、導電性材料でできたアノード層、(c) 該アノード層の上に設けられた、電場発光材料を含む発光層、(d) 該発光層の上に設けられた、重アルカリ金属ハロゲン化物を含むバッファ層、及び(e) 該バッファ層の上に設けられた、該バッファ層と共に電子注入機能を果たすように選ばれた金属又は合金のスパッタ層を含んで成る有機発光ダイオード(OLED)デバイス。

図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 (a) 基板、

(b) 該基板の上に設けられた、導電性材料でできたアノード層、

(c) 該アノード層の上に設けられた、電場発光材料を含む発光層、

(d) 該発光層の上に設けられた、重アルカリ金属ハロゲン化物を含むバッファ層、及び

(e) 該バッファ層の上に設けられた、該バッファ層と共に電子注入機能を果たすように選ばれた金属又は合金のスパッタ層を含んで成る有機発光ダイオードデバイス。

## 【請求項2】 (a) 基板、

(b) 該基板の上に設けられた、導電性材料でできたアノード層、

(c) 該アノード層の上に設けられた正孔注入層、

(d) 該正孔注入層の上に設けられた正孔輸送層、

(e) 該正孔輸送層の上に設けられた、電場発光材料を含む発光層、

(f) 該発光層の上に設けられた電子輸送層、

(g) 該電子輸送層の上に設けられた、重アルカリ金属ハロゲン化物を含むバッファ層、及び

(h) 該バッファ層の上に設けられた、該バッファ層と共に電子注入機能を果たすように選ばれた金属又は合金のスパッタ層を含んで成る有機発光ダイオードデバイス。

## 【請求項3】 (a) 基板を用意し、

(b) 該基板の上に、導電性材料でできたアノード層を形成し、

(c) 該アノード層の上に、電場発光材料を含む発光層を付着し、

(d) 該発光層の上に、重アルカリ金属ハロゲン化物を含むバッファ層を形成し、そして

(e) 該バッファ層の上に、金属又は合金の層をスパッタすることを特徴とする有機発光ダイオードデバイスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無機バッファ層と、該無機バッファ層の上にスパッタされた金属又は合金の層とを使用する有機発光ダイオードデバイス、及びそのようなデバイスの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】有機電場発光(OEL)デバイスは、有機発光ダイオード(OLED)とも称され、フラットパネル型表示用途に有用である。この発光デバイスが魅力的である理由は、輝度効率の高い赤色、緑色及び青色が得られるように設計することができ、2～3ボルトというオーダーの低駆動電圧で動作可能であり、しかも斜めの角度から見るができることにある。このようにユニークな特性は、アノードとカソードの間に低分子有機物質の薄膜を挟み込んだ多層スタックを含んで成る基本OLED構造に

由来する。Tangらは、譲受人共通の米国特許第4769292号及び同第4885211号に、このような構造体を開示している。一般的な電場発光(EL)媒体は、正孔輸送層(HTL)と電子輸送層(ETL)との2層構造からなり、各層の厚さは20～30ナノメートル(nm)程度であることが典型的である。通常、アノード材料は透光性のインジウム錫酸化物(ITO)薄膜担持ガラスであり、これはOLEDの基板としても働く。カソードは反射性薄膜であることが典型的である。電極材料は、仕事関数を基準に選定される。アノードにはITOが最もよく使用されるが、これはその仕事関数が高いからである。電子注入用接点には、仕事関数が比較的低いという理由で、Mg:Ag合金が一般に採用されている。Al:LiやLiF/Alのようなリチウム含有合金系接点も、効率的な電子注入性を提供する。このデバイスは、EL媒体を差し渡しして印加される電位差に応じて可視光を発する。電極間に電位差が印加されると、注入されたキャリア(アノード側から正孔、カソード側から電子)がEL媒体中を互いに向けて移動し、それらの一部が再結合することにより発光が起こる。

【0003】OLEDの製作には蒸着法が採用される。この方法を採用すると、真空室内でITOガラス基板の上に有機層が薄膜状に蒸着され、次いでカソード層が蒸着される。カソードを蒸着する方法としては、有機層への損傷がないことから、抵抗加熱法又は電子ビーム加熱法による真空蒸着法が最も適当であることが知られている。しかしながら、カソード層の製作にはこうした方法を採用しないことが非常に望ましいであろう。なぜなら、該方法は非効率であるからである。低コスト製造を実現するためには、OLED製造に特に適した信頼性があり処理能力の高いことが確立されている方法を採用・開発する必要がある。多くの産業で、薄膜蒸着法の選択肢としてスパッタ法が採用されている。スパッタ法の利点には、コーティングのコンフォーマル性、高密度性及び密着性、サイクル時間の短さ、被覆室の低メンテナンス性、材料使用効率の良さ、等がある。

【0004】OLEDのカソード層の製作に、スパッタ法のような高エネルギー堆積法は、通常は採用されない。その理由は、有機層に損傷を与え、ひいてはデバイス性能を低下させる虞があるからである。スパッタ法は、高エネルギーの中性子、電子、陽イオン及び陰イオン並びに励起状態からの放出を含む高エネルギーかつ複雑な環境において起こり、その上にカソード層が堆積される有機層を劣化させる可能性がある。

【0005】Liaoら(Appl. Phys. Lett. 75, 1619 [1999])は、x線及び紫外光電子分光光度計を使用し、100 eVのAr<sup>+</sup>照射によってAlq表面に誘発される損傷を調査した。コアレベル電子密度曲線から、Alq分子のN-Al結合及びC-O-Al結合の一部が破壊されたことが示された。価電子帯構造も非常に変化し、金属様導電性表面の形成が示唆されている。このことは、OLEDにおいてカソードが

らAlq層に電子が注入されたときに無放射消光を引き起こし、さらには電氣的短絡をもたらすであろうことを示唆していた。

【0006】カソードのスパッタ堆積中、Alq表面は、数百ボルトのAr<sup>+</sup>衝突を大量に受ける。Hungら(J. Appl. Phys. 86, 4607 [1999])が示したように、価電子帯構造はわずか $9 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ の線量で変化する。したがって、Ar雰囲気中でAlq表面にカソードをスパッタすると、デバイス性能を劣化させることが予想される。

【0007】スパッタによる損傷は、堆積変数を適切に選定することにより、ある程度は抑制することができる。TDK社のNakayaらの欧州特許出願公開第0 876 086 A 2号、同第0 880 305 A1号及び同第0 880 307 A2号に、カソードをスパッタ法で堆積する方法が記載されている。複数の有機層を蒸着した後、真空状態をそのまま保ちながら、デバイスを蒸発系からスパッタ室へ移し、そこでカソード層を電子輸送層の上に直接堆積している。カソードは0.1~20原子%のLiを含むAl合金にCu、Mg及びZrの少なくとも1種を少量追加したものとし、また、場合によっては保護オーバーコート进行している。このようにバッファ層を設けずに製作されたOLEDデバイスが、有機層/カソード界面の密着性が良好で、駆動電圧が低く、効率が高く、そしてダークスポットの発生速度が遅いということで、特許請求されている。Grotheらの西独特許出願第DE 198 07 370 C1号に、Li含有量の比較的高いAl:Li合金であってMn、Pb、Pd、Si、Sn、Zn、Zr、Cu及びSiCから選ばれた1種以上の追加元素を有するものをスパッタしたカソードが記載されている。いずれの例においてもバッファは一切使用されていないが、電場発光が比較的低電圧で得られている。低堆積速度を採用することにより、スパッタによる損傷が抑えられたのかもしれない。スパッタ出力を低下させることにより、有機層が受ける損傷が軽減され得ることは、容易に予測される。しかしながら、出力を低くすると、堆積速度が実用上不可能なほど低くなることがあり、またスパッタの利点も減少し、さらにはその実益がなくなることさえある。

【0008】カソードを高速スパッタする際の損傷を極力軽減するため、電子輸送層の上に保護コーティングを設けることが有益となり得る。この保護層、別名バッファ層は、有効であるためには強健である必要がある。しかしながら、該バッファ層は、耐プラズマ性を有するだけでなく、デバイスの動作を妨害してはならず、かつ、デバイス性能を維持しなければならない。Parthasarathyら(J. Appl. Phys. 72, 2138 [1998])は、金属を含まないカソードをスパッタ堆積する際に、銅フタロシアニン(CuPc)と亜鉛フタロシアニン(ZnPc)とからなるバッファ層を適用することについて報告している。該バッファ層は、スパッタ処理中の下部の有機層への損傷を防止した。Hungら(J. Appl. Phys. 86, 4607 [1999])は、合金

系カソードの高エネルギー堆積を可能ならしめるCuPcバッファ層の適用について開示している。該カソードは低仕事関数成分のLiを含有しており、これが該バッファ層中で拡散して、電子輸送層と該バッファ層との間に電子注入層を提供した。欧州特許出願第0 982 783 A2号(Nakaya et al.)に、Al:Li合金のカソードが記載されている。該カソードは、ポルフィリン又はナフタセン系化合物から構築されたバッファ層を電子輸送層とカソードとの間に配置してスパッタすることにより製作された。スパッタ電極を含むデバイスは、駆動電圧が低く、効率が高く、そしてダークスポットの成長が遅くなった。これらどの文献においても高効率デバイスが製造されたことについて述べられているが、スパッタによる損傷をなくしたことについて特許請求しているものはまったくない。

【0009】従来技術のデバイス構造の欠点は、異なる色で発光するフルカラーデバイスについて理想的に適するものではないことである。CuPcは、緑色の波長域での透明性は十分であるが、赤色と青色の波長域での透明性が実質的に低くなる。フルカラーデバイスにおいて有用となるためには、バッファは、相当に均一な透明性を可視波長全域で示す必要がある。別の望ましくない特徴として、フタロシアニン層のような有機系バッファは厚くなりがちで、長い堆積時間を必要とする点がある。

【0010】

【特許文献1】米国特許第4 720 432号明細書  
 【特許文献2】米国特許第4 769 292号明細書  
 【特許文献3】米国特許第4 885 211号明細書  
 【特許文献4】米国特許第5 645 948号明細書  
 【特許文献5】米国特許第5 935 721号明細書  
 【特許文献6】米国特許第6 020 078号明細書  
 【特許文献7】米国特許第6 208 077号明細書  
 【特許文献8】欧州特許出願公開第0 876 086号明細書

【特許文献9】欧州特許出願公開第0 880 307号明細書

【特許文献10】欧州特許出願公開第0 982 783号明細書

【非特許文献1】G. Parthasarathy 他, 「Applied Physics Letters」, 第72巻, 第17号, 1998年4月27日, p. 2138-2140

【非特許文献2】L.S. Hung 他, 「Journal of Applied Physics」, 第86巻, 第8号, 1999年10月15日, p. 4607-4612

【非特許文献3】L.S. Liao 他, 「Applied Physics Letters」, 第75巻, 第11号, 1999年9月13日, p. 1619-1621

【0011】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、可視波長域での応答性が比較的均一であり、か

つ、電子注入性を与える、OLEDデバイスにおけるカソード構造体を提供することにある。本発明の別の目的は、カソード層をスパッタ堆積する際の損傷に対して顕著な保護を与える、OLEDデバイスのためのカソード構造体を提供することにある。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、(a) 基板、(b) 該基板の上に設けられた、導電性材料でできたアノード層、(c) 該アノード層の上に設けられた、電場発光材料を含む発光層、(d) 該発光層の上に設けられ

10 【表1】

表1

OLED	有機発光ダイオード
ITO	インジウム錫酸化物
HIL	正孔注入層
HTL	正孔輸送層
EML	発光層
ETL	電子輸送層
NPB	4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル(NPB)
Alq	トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム
LiF	フッ化リチウム
CaF	フッ化セシウム
RbF	フッ化ルビジウム
KF	フッ化カリウム
Mg	マグネシウム
Al	アルミニウム

【0014】ここで図1を参照する。本発明のOLEDデバイス100は、基板101と、アノード102と、正孔注入層(HIL)103と、正孔輸送層(HTL)104と、発光層(EML)105と、電子輸送層(ETL)106と、バッファ層107と、スパッタされたカソード108とを含む。動作させるにあたり、アノードとカソードを導体111を介して電源110に接続して電流を有機層中に通すと、OLEDデバイスから発光又はエレクトロルミネセンスが生じる。アノード及びカソードの透光性によって、エレクトロルミネセンスはアノード側からもカソード側からも見ることができる。エレクトロルミネセンスの強度は、OLEDデバイスを通過する電流の量に依存するが、これはひいては当該有機層の発光特性及び電気特性並びにアノード102及びカソード108の電荷注入特性に依存する。

【0015】以下、OLEDデバイスを構成する各種層の組成及び機能について説明する。基板101は、ガラス、セラミック又はプラスチックであることができる。OLEDデバイスの製作には高温プロセスは必要とされないもので、100℃程度の処理温度に耐え得るものであればどのような基板でも有用であり、これにはほとんどの耐熱プラスチックが含まれる。基板は、硬質プレート、柔軟シート又は曲面といった形態をとることができる。基板101は、電子的バックプレーン(backplane)を具備した支持体であることができ、この場合、電子的アドレス素子及

び(e) 該バッファ層の上に設けられた、該バッファ層と共に電子注入機能を果たすように選ばれた金属又は合金のスパッタ層を含んで成る有機発光ダイオード(OLED)デバイスにおいて達成される。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】発明の説明においては、有機発光ダイオードデバイスの動作特徴及び各種層の名称を示すものとして頭字語を使用する。参考のためそれらを表1に列挙する。

【表1】

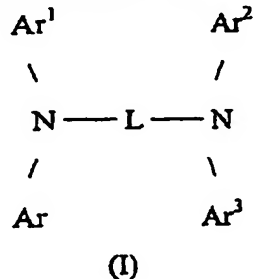
びスイッチング素子を含むアクティブマトリクス基板となる。このようなアクティブマトリクス基板の例として、CMOS回路素子を具備した単結晶シリコンウェハ、高温ポリシリコン薄膜トランジスタを具備した基板、低温ポリシリコン薄膜トランジスタを具備した基板、等が挙げられる。当業者であれば、OLEDデバイスのアドレス及び駆動に、他の回路素子が使用できることを認識するであろう。

【0016】アノード102は、カソードに対して正の電位をOLEDデバイスに印加したときに当該有機層に正孔(ホール)を注入する機能を提供する。例えば、譲受人共通の米国特許第4,720,432号に、インジウム錫酸化物(ITO)が、仕事関数が比較的高いので、効率的アノードを形成することが記載されている。ITO薄膜自体が透明であるので、ITO被覆ガラスはOLEDデバイスの製作にとって優れた支持体となる。その他の適当なアノード材料として、Au、Pt、Pd又はこれら金属の合金のような高仕事関数金属が挙げられる。

【0017】正孔注入層(HIL)103は、アノード102から有機層へ正孔を注入する効率を高める機能を提供する。例えば、譲受人共通の米国特許第4,885,211号に、正孔注入層103として、ポルフォリン系又はフタロシアニン系化合物が有用であり、輝度効率及び動作安定性が向上することが記載されている。他の好適なHIL材料に、プ

ラズマ式蒸着法により蒸着されたフッ素化ポリマーである  $CF_x$  ( $0 < x \leq 2$ ) がある。  $CF_x$  の調製法及び特性については、譲受人共通の米国特許第 6, 208, 077 号に記載されている。

【0018】正孔輸送層 (HTL) 104 は、正孔を発光層 (EM) 105 へ輸送する機能を提供する。 HTL 材料には、譲受人



【0020】上式中、  $Ar$ 、  $Ar^1$ 、  $Ar^2$  及び  $Ar^3$  は、各々独立に、フェニル部分、ビフェニル部分及びナフチル部分の中から選ばれ、  $L$  は 2 価のナフチレン部分又は  $d_n$  を表し、  $d$  はフェニレン部分を表し、  $n$  は 1 ~ 4 の整数であり、そして  $Ar$ 、  $Ar^1$ 、  $Ar^2$  及び  $Ar^3$  の少なくとも一つは

4, 4' -ビス [N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル (NPB)

4, 4' -ビス [N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]-p-ターフェニル

4, 4' -ビス [N-(2-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

1, 5-ビス [N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ナフタレン

4, 4' -ビス [N-(2-ピレニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

4, 4' -ビス [N-(2-ペリレニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

2, 6-ビス (ジ-p-トリルアミノ) ナフタレン

2, 6-ビス [ジ-(1-ナフチル)アミノ]ナフタレン

【0021】図 1 の発光層 105 は、該層内で正孔と電子が再結合する結果として発光する機能を提供する。発光層の好適な実施態様には、1 種以上の蛍光色素をドープしたホスト材料が含まれる。このホスト/ドープ系組成を採用することにより、高効率 OLED デバイスを構築することができる。同時に、EL デバイスの色を、共通のホスト材料において発光波長の異なる複数の蛍光色素を使用することにより調節することもできる。Tang らは、このドープ計画を、譲受人共通の米国特許第 4, 769, 292 号において、Alq をホスト材料とする OLED デバイスについて詳細に説明している。Tang らの米国特許第 4, 769, 292 号に記載されているように、発光層は、緑色発光性ドープ型材料、青色発光性ドープ型材料又は赤色発光性ドープ型材料を含有することができる。

共通の米国特許第 4, 720, 432 号に記載されているように、各種の芳香族アミンが含まれる。 HTL 材料の好適な種類には下式 (I) のテトラアリールジアミンが含まれる。

【0019】

【化 1】

【0022】好適なホスト材料として、キレート化金属を、例えば Al、Mg、Li、Zn とする 8 - キノリノール系金属キレート化合物が挙げられる。別の好適な種類のホスト材料として、譲受人共通の米国特許第 5, 935, 721 号 (Shi ら) に記載されているようなアントラセン誘導体、例えば、9, 10-ジナフチルアントラセン、9, 10-ジアントリルアントラセン、アルキル置換型 9, 10-ジナフチルアントラセン、が挙げられる。

【0023】ドープメント材料には、蛍光性及びリン光性の色素及び顔料のほとんどが含まれる。好適なドープメント材料として、譲受人共通の米国特許第 4, 769, 292 号 (Tang ら) 及び同第 6, 020, 078 号 (Chen ら) に記載されているような、クマリン 6 のようなクマリン類、4-ジシアノメチレン-4H-ピランのようなジシアノメチレンピラン類が挙げられる。

【0024】図 1 の電子輸送層 106 は、カソードから注入された電子を発光層 105 へ送り込む機能を提供する。有用な材料として、譲受人共通の米国特許第 5, 645, 948 号 (Shi ら) に記載されているように、Alq、ベンズアゾールが挙げられる。

【0025】図 1 のバッファ層 107 は、カソードを堆積する際のスパッタによる損傷を抑える機能を提供することにより、OLED デバイスの性能を維持し、又は高める。スパッタによる損傷を軽減する上で、アルカリ金属のハロゲン化物のグループに属する材料の薄膜が有用であることがわかった。また、スパッタによる損傷を極力抑える上で、重アルカリ金属のフッ化物が特に有効であることがわかった。重アルカリ金属とは、周期律表の第 1 A 族に列記されている元素であってリチウムよりも重いものを意味する。単層形バッファの採用により得られた有利な結果は、まったく意外なものである。該バッファ層に好適な材料として、KF、RbF 及び CsF 又はこれらの組合せが挙げられる。

【0026】これらのバッファ層は、可視波長域において透明である。発光のうちカソード面に当たる部分は、



まず当該バッファ層を通過しなければならない。標準的な(ボトム発光型)デバイスの場合、発光はカソードで反射されてアノード側に向けられる。トップ発光型デバイスの場合には、発光はカソードを通過する。いずれの場合も、可視波長域での選択的な光減衰を有意に伴うことなく、発光が得られる。これらのグループの材料は昇華性であり、常用の蒸着法によって薄膜状に蒸着させることができる。これらは電気絶縁体であるため、これらの材料を使用したバッファ層の有用な厚さは、0nmより大きい、10nmよりは小さい範囲とすべきである。好適な厚さは0.5nmより大きく5nmより小さい範囲である。

【0027】図1のカソード108は、厚さ数十nmの全反射性薄膜であって、図1のETL(106)に電子を効率的に注入することができる合金をはじめとする材料を含むものであることが典型的である。表面発光型デバイスの場合、カソード層をその厚さを極力薄くすることにより実質的に透明にすればよい。一般に、Mg及びLiを含有する合金を、図1のETL(106)の上に直接堆積する。これは、それらは仕事関数が低く、効率的な電子注入接点となるからである。二層構造体LiF/Alもまた、ETLに対する効率的な電子注入性を付与する。本発明において、図1のETL(106)の上に堆積された重アルカリ金属ハロゲン化物の薄いバッファ層の上にMgをスパッタリングすることにより、効率的なカソードをも製造できることがわかった。アルミニウムは、高仕事関数金属であり、Alq電子輸送層上に直接付着されると、電子注入効率は非常に低くなる。本発明においては、このようなバッファ層の上にスパッタされたAlが効率的な電子注入接点として機能することがわかった。Mg及びAl以外の金属も、当該バッファとの組合せで効率的な電子注入接点となり得、そのような金属としてマグネシウム、アルミニウム、珪素、スカンジウム、チタン、クロム、マンガン、亜鉛、イットリウム、ジルコニウム、ハフニウム又はこれらの合金を挙げることができる。

【0028】図1の態様が好適であると考えられるが、当業者であれば、正孔注入層103、正孔輸送層104及び電子輸送層106を使用しないデバイスも作製し得ることを認識することができる。また、当業者であれば、発光層が正孔輸送機能及び電子輸送機能を有するように選定され得ること、そしてアノードが正孔注入層として機能し得ることも認識することができる。このような場合、デバイスは層105を必要とするが、層103、104及び106を必要としない。

【0029】

【実施例】以下の実施例では、列挙した頭字語に対応する適当な構造及び動作変数について表1を参照すべきである。基本有機EL媒体は、厚さ75nmのNPB正孔輸送層(HTL)の上に厚さ60nmのAlq発光性電子輸送層(EML/ETL)を付着させたものからなる。NPB層とAlq層は、真空コー

ター中、1回のポンプダウン運転で被覆した。次いで、試料を多機能型コーターに移し、そこで残りの層を適当な序列で付着させて各種デバイス配置を製作した。多機能型コーターは蒸発ポート及びスパッタガンとを装備した。アルカリ金属ハロゲン化物を抵抗加熱ポートから蒸発させ、対照用デバイス(標準又は標準カソードセルともいう。)のためのAlを高真空下電子ビーム加熱法でつばから蒸発させた。スパッタリングのため、堆積室に高純度Arを30SCCMの流量で埋め戻し、一定の圧力(典型的には16ミリトル(mT))を維持した。スパッタ法を、高純度Mg又はAlのターゲットにDC電力を適用することにより実施した。Mgの堆積速度は80Wにおいて1.2nm/sとし、Alの堆積速度は100Wにおいて1.0nm/sとした。堆積速度がスパッタリング変数の選定により容易に制御し得ることは認識されている。単一ターゲットからのスパッタリングを採用したが、複数のターゲットによる同時スパッタリングを採用して処理量を高めることもできる。別の電源として、DCの代わりにRFを採用してもよい。金属層に代えて、特性の高い合金層を利用し得ることが考えられる。また、合金層の組成を調整するために、単一合金ターゲットからのスパッタリングに代えて、複数のターゲットによる同時スパッタリングを採用し得ることも理解できる。

【0030】デバイスの輝度は、PR650ラジオメーターを用いて、電流の関数として測定した。表中及び図中の駆動電圧V(ボルト)及び輝度(cd/m<sup>2</sup>)は、20mA/cm<sup>2</sup>に相当する電流が当該デバイスを通過する時に測定された値である。

【0031】例1

表2に、本発明によるデバイスと対照用デバイスのデバイス構造及びその性能をまとめた。デバイス20~24のITO、HIL、HTL及びEML/ETLの各層は同一であり、有機層は1回のポンプダウン運転で付着させた。対照用デバイス20は、厚さ0.5nmのLiF層の上に厚さ60nmのAl層を付着してなる標準カソードを備えたものであるが、輝度565cd/m<sup>2</sup>及び動作電圧5.9ボルトを示した。このデバイスを、カソード付着時に損傷の無いものと仮定する。デバイス21はバッファ層を含まず、厚さ60nmのMg層をAlq ETL層の上に直接スパッタリングした。このデバイスは、対照用デバイス20と比較して動作電圧が異常に高く、かつ、効率が低いことから明らかなように、ひどく劣化した性能を示した。この劣化の原因は、Mgのスパッタリング中に誘発される損傷にあるだろう。というのも、熱蒸発したMgはAlq ETL層への効率的な電子注入接点を作ることが知られているからである。対照用デバイス20に対するデバイス21の動作電圧上昇幅及び輝度効率低下率は、それぞれ5.2V及び77%であった。デバイス22は厚さ1nmのRbF層を備え、その上に、デバイス21の場合と同一条件下で厚さ60nmのMg層をスパッタリングした。デバイス22は輝度538cd/m<sup>2</sup>及び動作電圧6.5Vを示し、デ

デバイス21の性能を顕著に改良したことがわかる。この改良は、Mg上層のスパッタリング時にRbF層が提供した保護によるものであると考えられる。しかしながら、デバイス22の性能は対照用デバイス20の性能には及ばない。デバイス23の構造には、厚さ2 nmのRbFバッファ層を内蔵させた。バッファ層を厚くしたデバイス23は、スパッタによる損傷に対する保護が一段と良好となり、動作電圧及び輝度についてデバイス22を上回る改良を示した。デバイス23の動作電圧及び輝度効率、標準デバイス20のそれらと実質的に同等であった。RbF層を厚くして3 nmとしても、デバイス性能をさらに改良することにはならなかった。デバイス20、23及び24の間での性能の多少

デバイス 番号	デバイスの タイプ	アノード ITO 厚さ (nm)	HIL CFx 厚さ (nm)	HTL NPB 厚さ (nm)	EML/ETL Alq 厚さ (nm)	LiF 厚さ (nm)	バッファ RbF 厚さ (nm)	カソード Al厚さ (nm) 蒸発型	カソード Mg厚さ (nm) スパッタ型	駆動電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
20	対照	42	1.0	75	60	0.5		60		5.9	565
21	スパッタMg カソード	42	1.0	75	60		0.0		60	11.1	129
22	スパッタMg カソード	42	1.0	75	60		1.0		60	6.5	538
23	スパッタMg カソード	42	1.0	75	60		2.0		60	6.1	581
24	スパッタMg カソード	42	1.0	75	60		3.0		60	6.3	607

### 【0033】例2

表3に、本発明による数種のデバイスと対照用デバイスのデバイス構造及びその性能をまとめた。デバイス30～34のITO、HIL、HTL及びEML/ETLの各層は同一である。対照用デバイス30は、厚さ0.5 nmのLiF層の上に厚さ60 nmのAl層を付着してなる標準カソードを備えたものであるが、輝度603 cd/m<sup>2</sup>及び動作電圧5.7ボルトを示した。このデバイスを、カソード付着時に損傷の無いものと仮定する。デバイス31はバッファ層を含まず、厚さ60 nmのMg層をAlq ETL層の上に直接スパッタリングした。このデバイスは、対照用デバイス30と比較して動作電圧が異常に高く、かつ、効率が低いことから明らかなように、EL媒体に対するスパッタによる損傷がひどいものであることを示唆した。デバイス31の動作電圧上昇幅及び輝度効率低下率は、それぞれ5.4 V及び79%であった。デバイス32は厚さ0.5 nmのCsF層を備え、その上に、デバイス31の場合と同一条件下で厚さ60 nmのMg層をスパッタリングした。デバイス32は輝度479 cd/m<sup>2</sup>及び動作電圧7.2 Vを示し、デバイス31の性能を顕著に改良したことがわかる。この改良は、Mg上層のスパッタリング時にCsF層が提供した保護によるものであると考えられる。しかしながら、デバイス32の性能は対照用デバイス30の性能には及ばない。デバイス33の構造には、厚さ1.5 nmのCsFバ

の食い違いは、デバイス構造のばらつきや測定の不確定さによるものといえる。このように、厚さ約2 nmのRbFバッファ層により、Mg上層のスパッタリング時の損傷が排除又は極小化されることとなった。RbFバッファ層の厚さを関数とするスパッタデバイスの性能を、対照デバイスの性能と共に、図2にも示す。Mgスパッタリングについての最適なRbFバッファ厚は、1 nmよりも厚いが、多分に3 nmよりも薄いことがわかる。

【0032】表2：各種RbFバッファ上にスパッタされたMgカソードを具備するOLEDデバイス及びLiF/Al系標準カソードを具備するOLEDデバイスの構造、層厚及び性能【表2】

ッファ層を内蔵させた。バッファ層を厚くしたデバイス33は、スパッタによる損傷に対する保護が一段と良好となり、動作電圧及び輝度についてデバイス32を上回る改良を示した。しかしながら、デバイス33の動作電圧及び輝度効率は、対照デバイス30のそれらと同等にはならず、スパッタによる損傷がなおも残存していることを示唆していた。CsF層を厚くして3 nmとしても、デバイス性能をさらに改良することにはならなかった。デバイス34と対照30の性能は同等であるように見える。当該データは、デバイス34におけるスパッタによる損傷が実質的に排除されたことを示唆している。デバイス30及び34の間での性能の多少の食い違いは、デバイス構造のばらつきや測定の不確定さによるものといえる。このように、厚さ約3 nmのCsFバッファ層により、Mg上層のスパッタリング時の損傷が排除又は極小化されることとなった。CsFバッファ層の厚さを関数とするスパッタデバイスの性能を、対照デバイスの性能と共に、図3にも示す。Mgスパッタリングについての最適なCsFバッファ厚は、1.5 nmよりも厚く、多分に3 nm付近にあることがわかる。

【0034】表3：各種CsFバッファ上にスパッタされたMgカソードを具備するOLEDデバイス及びLiF/Al系標準カソードを具備するOLEDデバイスの構造、層厚及び性能【表3】

デバイス 番号	デバイスの タイプ	アノード ITO 厚さ (nm)	HIL CFx 厚さ (nm)	HTL NPB 厚さ (nm)	EML/ETL Alq 厚さ (nm)	LiF 厚さ (nm)	バッファ CaF 厚さ (nm)	カソード Al厚さ (nm) 蒸発型	カソード Mg厚さ (nm) スパッタ型	駆動電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
30	対照	42	1.0	75	60	0.5		60		5.7	603
31	スパッタMg カソードセル	42	1.0	75	60		0.0		60	11.1	129
32	スパッタMg カソードセル	42	1.0	75	60		0.5		60	7.2	479
33	スパッタMg カソードセル	42	1.0	75	60		1.5		60	6.3	549
34	スパッタMg カソードセル	42	1.0	75	60		3.0		60	6.0	610

## 【0035】例3

表4に、本発明による数種のデバイスと対照用デバイスのデバイス構造及びその性能をまとめた。デバイス40～44のITO、HIL、HTL及びEML/ETLの各層は同一であり、有機層は1回のポンプダウン運転で付着させた。本例におけるITOコーティングは、例1及び例2のデバイスに使用したものとは異なるものとした。対照用デバイス40は、厚さ0.5 nmのLiF層の上に厚さ60 nmのAl層を付着してなる標準カソードを備えたものであるが、輝度811 cd/m<sup>2</sup>及び動作電圧7.1ボルトを示した。このデバイスを、カソード付着時に損傷の無いものと仮定する。デバイス41は厚さ0.5 nmのKF層を備え、その上に、厚さ60 nmのMg層をスパッタリングした。デバイス41は、664 cd/m<sup>2</sup>にすぎない輝度及び8.0 Vの動作電圧を示し、厚さ0.5 nmのKFバッファでは、EL媒体へのスパッタによる損傷に対する保護としては不十分であることを示唆していた。対照用デバイス40に対するデバイス41の動作電圧上昇幅及び輝度効率低下率は、それぞれ0.9 V及び18%であった。K

Fバッファを厚くして1.0 nmにすると、輝度効率が向上することとなるが、それ以上厚くしても輝度は改良されないようである。しかしながら、1.5 nmを超えると動作電圧が有意に増大するようである。本例において最良にスパッタされたデバイス42は、対照デバイスの輝度の96%を上回る輝度を示したが、動作電圧は対照デバイス40よりも0.8 V高くなった。このように、厚さ約1 nmのKFバッファにより、Mg上層のスパッタリング時の損傷が極小化されることとなった。KFバッファ層の厚さを関数とするスパッタデバイスの性能を、対照デバイスの性能と共に、図4にも示す。Mgスパッタリングについての最適なKFバッファ厚は、約1 nm～1.5 nmの範囲内にあることがわかる。

【0036】表4：各種KFバッファ上にスパッタされたMgカソードを具備するOLEDデバイス及びLiF/Al系標準カソードを具備するOLEDデバイスの構造、層厚及び性能【表4】

デバイス 番号	デバイスの タイプ	アノード ITO 厚さ (nm)	HIL CFx 厚さ (nm)	HTL NPB 厚さ (nm)	EML/ETL Alq 厚さ (nm)	LiF 厚さ (nm)	バッファ KF 厚さ (nm)	カソード Al厚さ (nm) 蒸発型	カソード Mg厚さ (nm) スパッタ型	駆動電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
40	標準	85	1	75	60	0.5		60		7.1	811
41	スパッタMg カソード	85	1	75	60		0.5		60	8.0	664
42	スパッタMg カソード	85	1	75	60		1.0		60	7.9	780
43	スパッタMg カソード	85	1	75	60		1.5		60	7.9	765
44	スパッタMg カソード	85	1	75	60		2.5		60	8.7	779

## 【0037】例4

表5に、LiFバッファ上にスパッタされたMgカソードを有する別の組のデバイスと標準カソードを有する対照デバイスのデバイス構造と性能をまとめた。同様に、デバイス50～55のITO、HIL、HTL及びEML/ETLの各層は同一とした。標準セルのデバイス50は、厚さ0.5 nmのLiF層の上に厚さ60 nmのAl層を付着してなる標準カソードを備

えたものであるが、輝度610 cd/m<sup>2</sup>及び動作電圧6.6ボルトを示した。デバイス51はバッファ層を有さず、Alq ETL層の上に厚さ60 nmのMg層を直接スパッタリングした。デバイス51のデータは、カソード付着時に損傷の無いものと仮定される標準セルのデバイス50と比較して動作電圧が異常に高く、かつ、効率が低いことから明らかのように、EL媒体へのスパッタによる損傷がひどいことを示

唆している。デバイス52は厚さ0.5 nmのLiF層を備え、その上に、厚さ60 nmのMg層をスパッタリングしたものである。デバイス52は、449 cd/m<sup>2</sup>にすぎない輝度及び8.2 Vの動作電圧を示し、厚さ0.5 nmのLiFバッファでは、EL媒体へのスパッタによる損傷に対する保護としては不十分であることを示唆していた。LiFバッファを厚くして1.0 nmにすると、輝度効率は向上することになるが、動作電圧は劣化したようである。LiF層をさらに厚くすると、動作電圧は単調増加するが、輝度効率は向上しない。最も厚いバッファ層を有するスパッタデバイス55は、対照デバイス50の輝度の87%を示したが、動作電圧が対照デバイスよりも約3ボルトも高くなった。厚さ

デバイス 番号	デバイスの タイプ	アノード ITO 厚さ (nm)	HIL CFx 厚さ (nm)	HTL NPB 厚さ (nm)	EML/ETL Alq 厚さ (nm)	LiF 厚さ (nm)	バッファ LiF 厚さ (nm)	カソード Al厚さ (nm) 蒸発型	カソード Mg厚さ (nm) スパッタ型	駆動電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
50	標準	42	1.0	75	60	0.5		60		6.6	610
51	スパッタMg カソード	42	1.0	75	60		0.0		60	11.1	129
52	スパッタMg カソード	42	1.0	75	60		0.5		60	8.2	449
53	スパッタMg カソード	42	1.0	75	60		1.0		60	8.5	499
54	スパッタMg カソード	42	1.0	75	60		2.0		60	9.0	531
55	スパッタMg カソード	42	1.0	75	60		3.0		60	9.5	532

#### 【0039】例5

表6に、本発明による数種のデバイスと対照用デバイスのデバイス構造及びその性能をまとめた。デバイス60～65のITO、HIL、HTL及びEML/ETLの各層は同一である。対照用デバイス60は、厚さ0.5 nmのLiF層の上に厚さ60 nmのAl層を付着してなる標準カソードを備えたものであるが、輝度526 cd/m<sup>2</sup>及び動作電圧6.2ボルトを示した。このデバイスを、カソード付着時に損傷の無いものと仮定する。デバイス61はバッファ層を含まず、厚さ60 nmのAl層をAlq ETL層の上に直接スパッタリングした。このデバイスは、対照用デバイス60と比較して動作電圧が異常に高く、かつ、効率が低いことから明らかなように、ひどく劣化した性能を示した。この劣化は、Alの仕事関数が高いことによるものであるといえるが、スパッタによる損傷による寄与もあり得る。デバイス61の動作電圧上昇幅及び輝度効率低下率は、それぞれ5.1 V及び39%であった。デバイス62は厚さ1 nmのCsF層を備え、その上に、デバイス61の場合と同一条件下で厚さ60 nmのAl層をスパッタリングした。デバイス62は輝度398 cd/m<sup>2</sup>及び動作電圧7.0 Vを示し、デバイス61の性能を顕著に改良したことがわかる。この改良は、Al上層のスパッタリング時にCsF層が提供した保護によるものであると考えられる。しかしながら、デバイス62の性能は対照用デバイス60の性能には及ばない。デバイス63の構造には、厚さ2nmのCsFバッファ層を内蔵させた。バッファ層を厚く

0.5 nmのバッファ層を有するスパッタデバイスは、この系列では最も低い動作電圧を示したものの、それでもなお対照デバイスよりも1.5 V高く、また輝度も対照デバイスの73%にすぎなかった。LiFバッファ層の厚さを関数とするスパッタデバイスの性能を、対照デバイスの性能と共に、図5にも示す。表2～表5及び図2～図5より、Mgスパッタリングについては、LiFは、バッファとして、CsF、RbF又はKFよりも効果が低いことがわかる。

【0038】表5：各種LiFバッファ上にスパッタされたMgカソードを具備するOLEDデバイス及びLiF/Al系標準カソードを具備するOLEDデバイスの構造、層厚及び性能【表5】

したデバイス63は、スパッタによる損傷に対する保護が一段と良好になり、動作電圧及び輝度についてデバイス62を上回る改良を示した。しかしながら、デバイス63の動作電圧及び輝度は、対照デバイス60のそれらと同等にはならず、スパッタによる損傷がなおも残存していることを示唆していた。CsF層を厚くして3 nmにすると（デバイス64）、デバイス性能がさらに改良された。デバイス64と対照デバイス60の性能は同等である。当該データは、デバイス64におけるスパッタによる損傷が実質的に排除されたことを示唆している。デバイス60及び64の間での性能の多少の食い違いは、デバイス構造のばらつきや測定の不確定さによるものといえる。CsF層を厚くして4 nmにしても、輝度効率がさらに向上することはなく、動作電圧が若干上昇した。このように、厚さ約3 nmのCsFバッファ層により、Al上層のスパッタリング時の損傷が排除又は極小化されることとなった。CsFバッファ層の厚さを関数とするスパッタデバイスの性能を、対照デバイスの性能と共に、図6にも示す。Alスパッタリングについての最適なCsFバッファ厚は、3 nmよりも厚く、多分に4 nmよりも薄い範囲内にあることがわかる。

【0040】表6：各種CsFバッファ上にスパッタされたAlカソードを具備するOLEDデバイス及びLiF/Al系標準カソードを具備するOLEDデバイスの構造、層厚及び性能【表6】

デバイス 番号	デバイスの タイプ	アノード ITO 厚さ (nm)	HIL CF <sub>x</sub> 厚さ (nm)	HTL NPB 厚さ (nm)	EML/ETL Alq 厚さ (nm)	LiF 厚さ (nm)	バッファ CaF 厚さ (nm)	カソード Al厚さ (nm) 蒸発型	カソード Al厚さ (nm) スパッタ型	駆動電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
60	標準	42	1.0	75	60	0.5		60		6.2	526
61	スパッタAl カソード	42	1.0	75	60				60	11.3	321
62	スパッタAl カソード	42	1.0	75	60		1.0		60	7.0	388
63	スパッタAl カソード	42	1.0	75	60		2.0		60	6.5	486
64	スパッタAl カソード	42	1.0	75	60		3.0		60	6.2	530
65	スパッタAl カソード	42	1.0	75	60		4.0		60	6.8	523

## 【0041】例6

表7に、本発明による数種のデバイスと対照用デバイスのデバイス構造及びその性能をまとめた。デバイス70～75のITO、HIL、HTL及びEML/ETLの各層は同一であり、有機層は1回のポンプダウン運転で付着させた。表7に、対照デバイス70に対するデバイスの性能を示した。図7のプロットは、正規化した輝度及び電圧劣化のRbF層厚依存性を示すものである。正規化輝度及び電圧劣化は次のように定義される。あるデバイスの $L_0$ を輝度、 $V_0$ を駆動電圧とし、対照デバイスの $L_c$ を輝度、 $V_c$ を駆動電圧とした場合、正規化輝度は $L/L_c$ 、電圧劣化は $V-V_c$ となる。対照用セルの場合には正規化輝度が1で、電圧劣化が0となることは明らかである。対照用セルは、厚さ0.5 nmのLiF層の上に厚さ60 nmのAl層を付着してなる標準カソードを備えたものである。このデバイスを、カソード付着時に損傷の無いものと仮定する。デバイス71はバッファ層を含まず、厚さ60 nmのAl層をAlq ETL層の上に直接スパッタリングした。このデバイスは、電圧劣化が異常に高く、かつ、正規化輝度が低いことから明らかなように、ひどく低下した性能を示した。この性能低下は、Alの仕事関数が高いことによるものであるといえるが、スパッタによる損傷による寄与もあり得る。電圧劣化及び正規化輝度は、それぞれ5.1 V及び0.54であった。デバイス72は厚さ0.5 nmのRbF層を備え、その上に、デバイス71の場合と同一条件下で厚さ60 nmのAl層をスパッタリングした。デバイス72は電圧劣化2.5 V及び正規化輝度0.71を示し、デバイス71の性能を顕著に改良したこと

がわかる。この改良は、Al上層のスパッタリング時にRbF層が提供した保護によるものであると考えられる。しかしながら、デバイス72の性能は対照用デバイス70の性能には及ばない。デバイス73の構造には、厚さ1.5 nmのRbFバッファ層を内蔵させた。バッファ層を厚くしたデバイス73は、スパッタによる損傷に対する保護が一段と良好になり、動作電圧及び輝度についてデバイス72を上回る改良を示した。しかしながら、デバイス73の電圧劣化及び正規化輝度は、対照デバイス70のそれらと同等にはならず、スパッタによる損傷がなおも残存していることを示唆していた。RbF層を厚くして2.5 nmにすると

(デバイス74)、デバイス性能がさらに改良された。デバイス74と対照デバイス70の性能は非常に近似しているようである。当該データは、デバイス74におけるスパッタによる損傷が大幅に減少したことを示唆している。デバイス70及び74の間での性能の多少の食い違いは、デバイス構造のばらつきや測定の不確定さによるものといえる。RbF層を厚くして3.5 nmにすると、輝度効率が若干向上するが、動作電圧が有意に上昇した。このように、厚さ約2.5 nmのRbFバッファにより、Al上層のスパッタリング時の損傷が極小化されることとなった。図7から、Alスパッタリングについての最適なRbFバッファ厚は、約3 nm付近にあることがわかる。

【0042】表7：各種RbFバッファ上にスパッタされたAlカソードを具備するOLEDデバイス及びLiF/Al系標準カソードを具備するOLEDデバイスの構造、層厚及び性能

【表7】

デバイス 番号	デバイスの タイプ	アノード ITO 厚さ (nm)	HIL CFx 厚さ (nm)	HTL NPB 厚さ (nm)	EML/ETL Alq 厚さ (nm)	LiF 厚さ (nm)	バッファ CsF 厚さ (nm)	カソード Al厚さ (nm) 蒸発型	カソード Al厚さ (nm) スパッタ型	電圧劣化 (V)	正規化 輝度
70	標準	42	1.0	75	60	0.5		60		0.0	1.00
71	スパッタAl カソード	42	1.0	75	60				60	5.1	0.64
72	スパッタAl カソード	42	1.0	75	60		0.5		60	2.5	0.71
73	スパッタAl カソード	42	1.0	75	60		1.5		60	1.0	0.88
74	スパッタAl カソード	42	1.0	75	60		2.5		60	0.7	0.91
75	スパッタAl カソード	42	1.0	75	60		3.5		60	1.9	1.02

【0043】上記各例は、アルカリ金属フッ化物を含む極薄層をAlq電子輸送層上に付着させたことにより、AlやMgの上層をスパッタリング付着する際にEL媒体が有意に保護されることを示している。本発明によると、カソード上層をスパッタリング付着する際の損傷から有機EL媒体を保護する上で、重アルカリ金属ハロゲン化物を含むバッファ層が非常に有効となり得る。このようなバッファ層が、数ナノメートルの厚さであるにもかかわらず、スパッタによる損傷を事実上排除し得ることに留意すべきである。本発明によるスパッタ型カソードを有するデバイスは、蒸発型LiF/Al系カソードを有する対照デバイスに実質的に匹敵する性能を示すことができる。

【0044】

【発明の効果】本発明の有利な効果は、スパッタリングの際の有機層への損傷が極力軽減されるため、カソード堆積の高速化が可能になることである。本発明の別の有利な効果は、バッファ層／スパッタ層形カソードがフルカラーデバイスにとって理想的であることである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 OLEDデバイスの層構造を示す略図である。

【図2】 RbFバッファ層厚に対してスパッタ型Mgカソードデバイスの性能をプロットしたグラフである。

【図3】 CsFバッファ層厚に対してスパッタ型Mgカソードデバイスの性能をプロットしたグラフである。

【図4】 KFバッファ層厚に対してスパッタ型Mgカソードデバイスの性能をプロットしたグラフである。

【図5】 LiFバッファ層厚に対してスパッタ型Mgカソードデバイスの性能をプロットしたグラフである。

【図6】 CsFバッファ層厚に対してスパッタ型Alカソードデバイスの性能をプロットしたグラフである。

【図7】 RbFバッファ層厚に対してスパッタ型Alカソードデバイスの性能をプロットしたグラフである。

【符号の説明】

100…有機発光ダイオードデバイス(OLED)

101…基板

102…アノード

103…正孔注入層(HIL)

104…正孔輸送層(HTL)

105…発光層(EML)

106…電子輸送層(ETL)

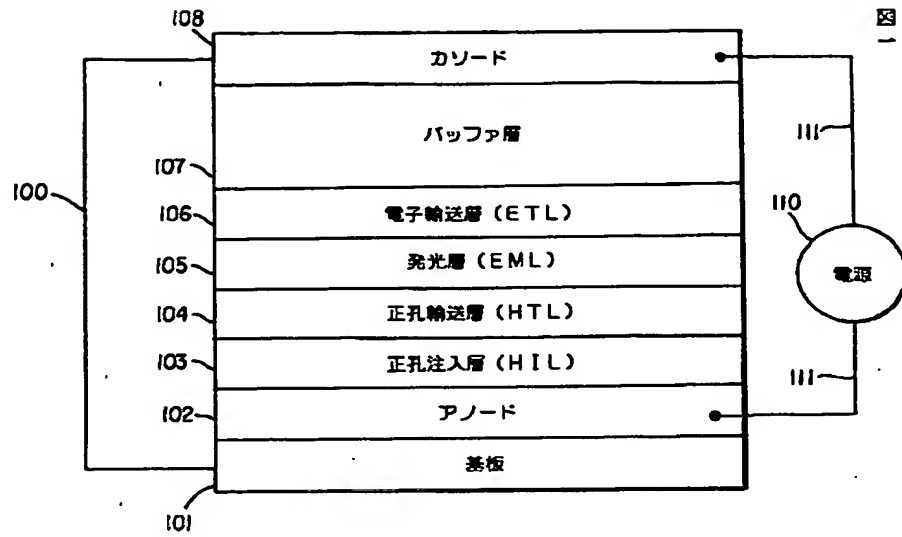
107…バッファ層

108…カソード

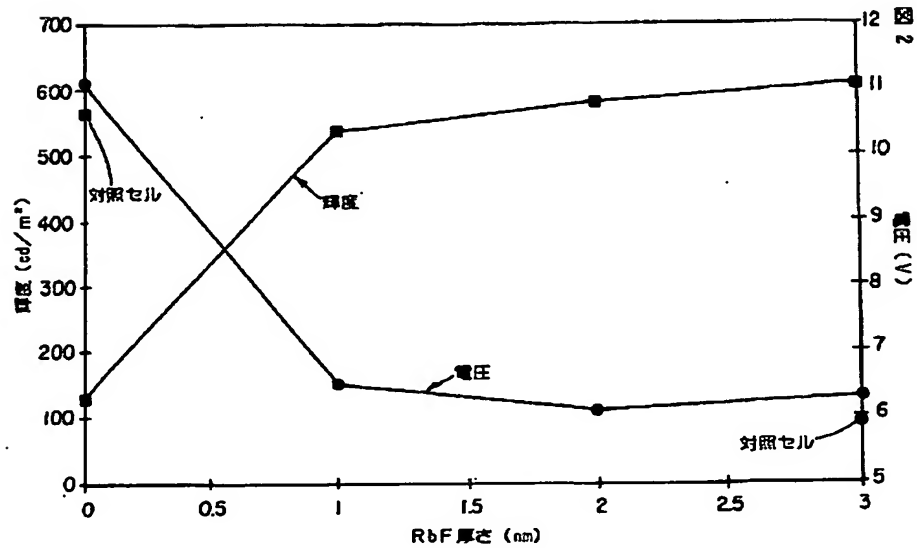
110…電源

111…導体

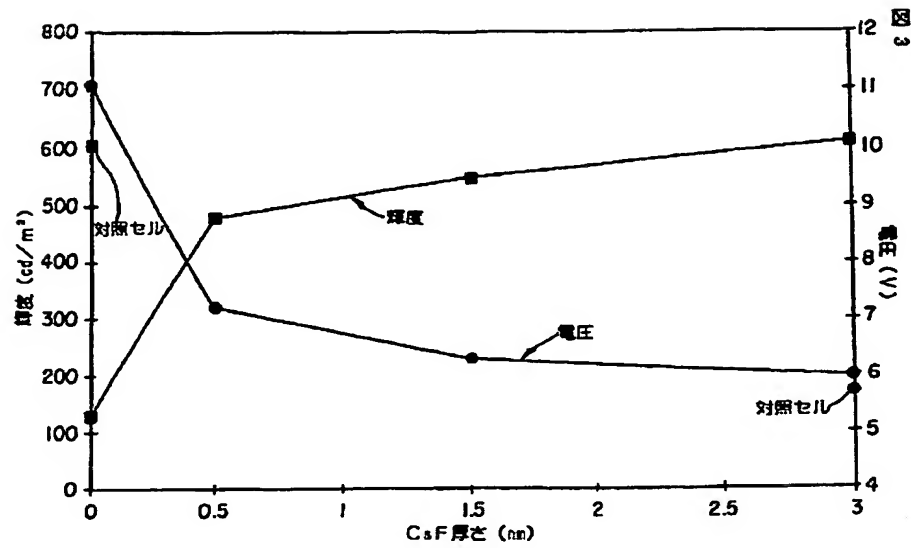
【図1】



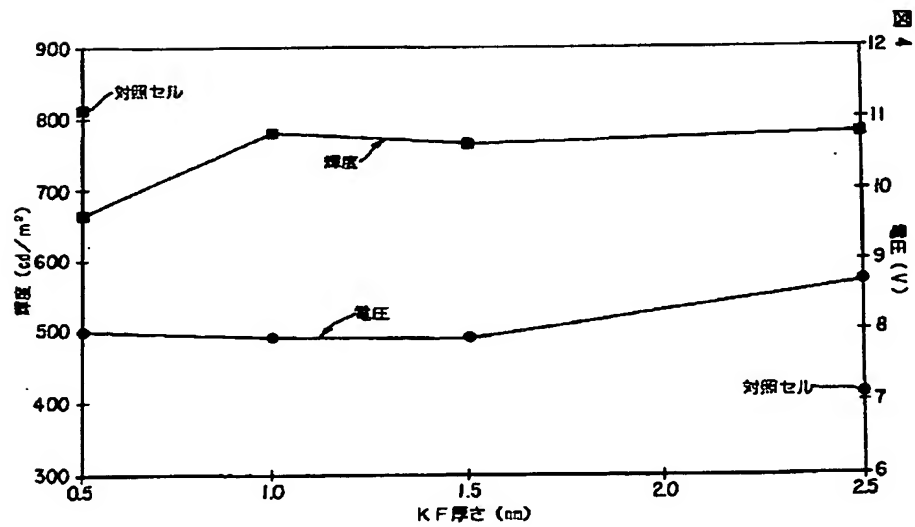
【図2】



【図3】

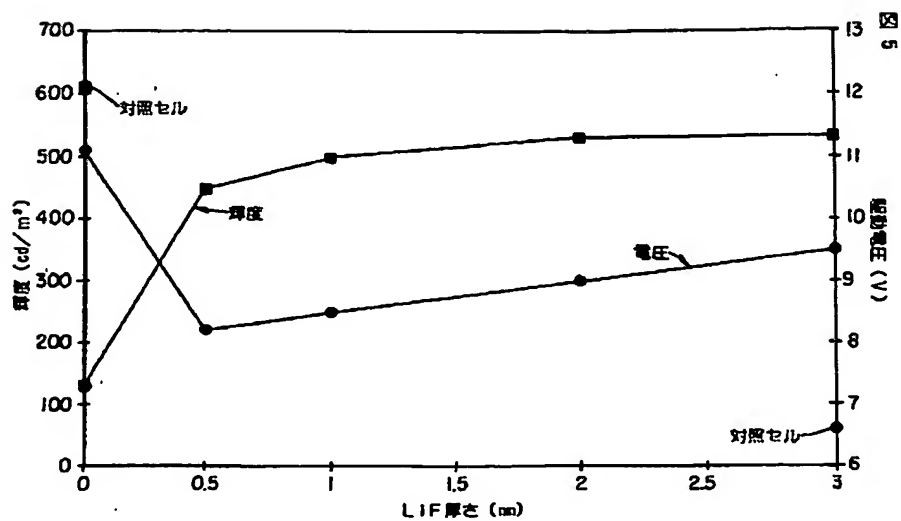


【図4】

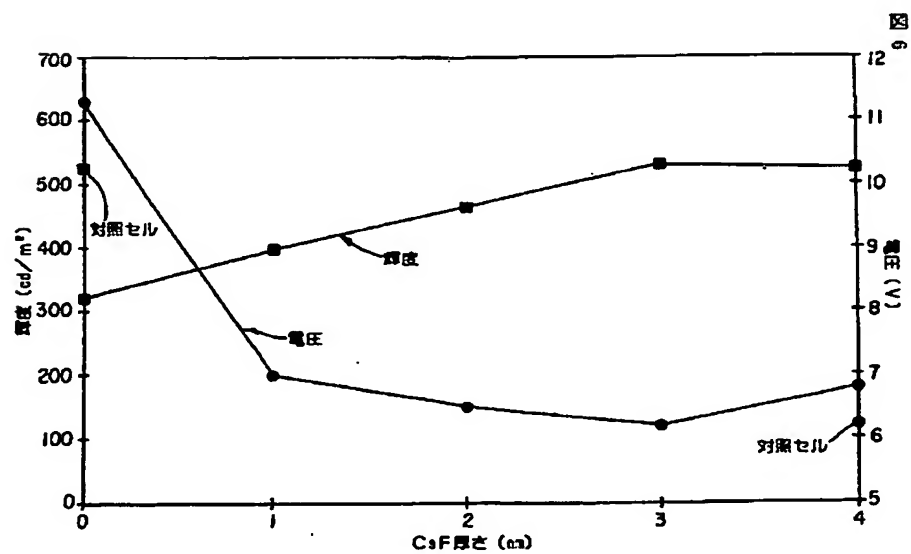




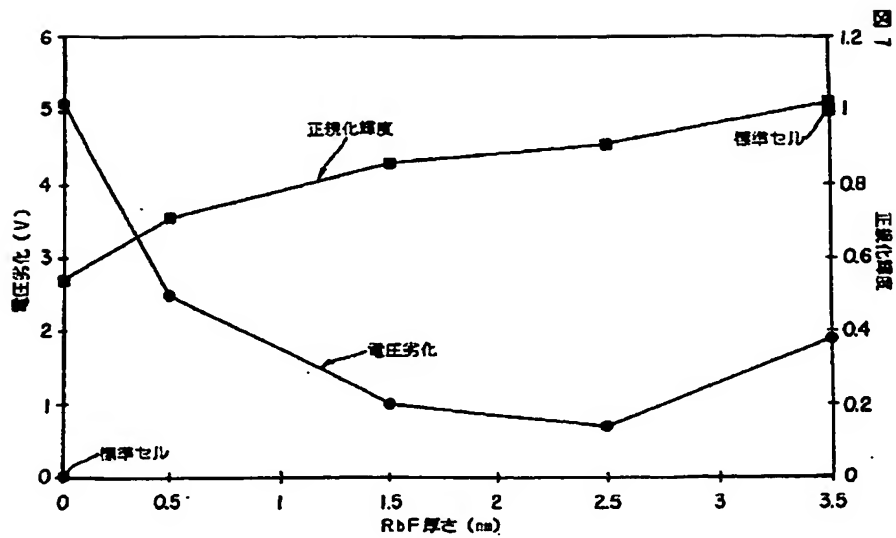
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 プラナブ クマー レイショードフリ  
 アメリカ合衆国, ニューヨーク 14612,  
 ロチェスター, ジェイ ビー レーン  
 147

(72)発明者 チン ワン タン  
 アメリカ合衆国, ニューヨーク 14625,  
 ロチェスター, パーク レーン 176  
 Fターム(参考) 3K007 AB04 AB18 CC00 DB03 FA01